

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

AU

(11)Publication number : 11-149926

(43)Date of publication of application : 02.06.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/58
C01G 45/00
H01M 4/02
H01M 4/04
H01M 10/40

(21)Application number : 10-240634

(71)Applicant : SAMSUNG DISPLAY DEVICES CO LTD

(22)Date of filing : 26.08.1998

(72)Inventor : CHO ZAIHITSU
KIM GEUN-BAE

(30)Priority

Priority number : 97 9741170 Priority date : 26.08.1997 Priority country : KR

(54) LITHIUM MANGANESE OXIDE FINE POWDER, PRODUCTION LITHIUM MANGANESE FINE POWDER, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY EMPLOYING POSITIVE ELECTRODE CONTAINING LITHIUM MANGANESE FINE POWDER AS ACTIVE MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a lithium manganese oxide having uniform and fine particle size and structure and capable of increasing the capacity of a positive electrode in the case it is used as a positive electrode active material of a lithium ion secondary battery.

SOLUTION: This lithium manganese oxide fine powder has a formula $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ (x is 1-1.05) and an octahedral powder particle shape and this lithium ion secondary battery comprises a positive electrode containing the powder as a positive electrode active material. The production method of the powder having the octahedral powder particle shape includes processes of; dissolving lithium acetate and manganese acetate in a solvent; forming a gel by adding gelatin to the resultant solution and removing the solvent; forming a lithium manganese oxide powder by calcining the gel at 300-500° C; pulverizing the powder; sintering the resultant powder at 750-850° C for 6-12 hours; and cooling the sintered product. Consequently, a lithium ion secondary battery comprising a positive electrode containing the powder as the active material enhances capacity and highly efficient charge and discharge property and is applicable to a widened range of application fields.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.08.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 28.03.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-149926

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月2日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	
C 0 1 G 45/00		C 0 1 G 45/00	
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C
4/04		4/04	A
10/40		10/40	Z
		審査請求 有	請求項の数 9 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-240634

(22) 出願日 平成10年(1998) 8月26日

(31) 優先権主張番号 97P41170

(32) 優先日 1997年 8月26日

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(71) 出願人 590002817

三星電管株式会社

大韓民国京畿道水原市八達區▲しん▼洞

575番地

(72) 発明者 ▲ちよ▼ 在 弼

大韓民国京畿道水原市八達區梅灘4洞810

-4番地 誠一アパート206棟402號

(72) 発明者 金 根 培

大韓民国京畿道水原市勸善區勸善洞1267番

地 漢城アパート808棟504號

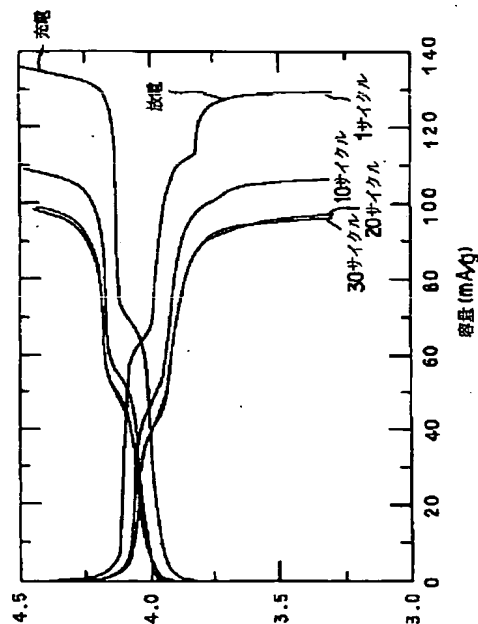
(74) 代理人 弁理士 八田 幹雄 (外3名)

(54) 【発明の名称】 リチウムマンガ氧化物微細粉末、その製造方法及びそれを活物質とする陽極を採用したリチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】 粉末粒子が八面体形態であるリチウムマンガ氧化物 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ (x は1~1.05) 微細粉末、その製造方法及びこれを活物質とする陽極を採用するリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】 酢酸リチウムと酢酸マンガンを溶媒に溶解する段階と、前記段階で得た溶液にゼラチンを添加し溶媒を除去してゲルを形成する段階と、前記ゲルを300乃至500℃で焼してリチウムマンガ氧化物粉末を形成する段階と、前記粉末を粉碎した後、750乃至850℃で6乃至12時間焼結する段階と、前記焼結生成物を冷却する段階を通じて粉末粒子の形態が八面体の微細粉末より製造される。これにより、これを活物質とする陽極を採用しているリチウムイオン二次電池は、容量特性と高率充放電特性が改善されるので応用範囲が拡大できる。



(A) 主電極電位

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムマンガン酸化物 ($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, (x は1~1.05)) 微細粉末であって、粉末の粒子が八面体形態であることを特徴とするリチウムマンガン酸化物微細粉末。

【請求項2】 粉末粒子の大きさは0.3~1 μm で、比表面積は3~4.5 m^2/g であることを特徴とする請求項1に記載のリチウムマンガン酸化物微細粉末。

【請求項3】 a) 酢酸リチウムと酢酸マンガンを溶媒に溶解する段階と、

b) 前記段階で得た溶液にゼラチンを添加し溶媒を除去してゲルを形成する段階と、

c) 前記ゲルを300乃至500℃で加熱してリチウムマンガン酸化物粉末を形成する段階と、

d) 前記粉末を粉砕した後、750乃至850℃で6乃至12時間焼結する段階と、

e) 前記焼結生成物を冷却する段階とを含む、リチウムマンガン酸化物 ($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, (x は1~1.05)) 微細粉末の製造方法。

【請求項4】 前記リチウムマンガン酸化物微細粉末の粒子が八面体形態であることを特徴とする請求項3に記載のリチウムマンガン酸化物微細粉末の製造方法。

【請求項5】 前記リチウムマンガン酸化物微細粉末の粒子の大きさは0.3~1 μm で、比表面積は3~4.5 m^2/g であることを特徴とする請求項4に記載のリチウムマンガン酸化物微細粉末の製造方法。

【請求項6】 前記段階a) で前記溶媒がアルコールまたは蒸留水であることを特徴とする請求項3に記載のリチウムマンガン酸化物微細粉末の製造方法。

【請求項7】 前記段階b) で前記ゼラチンの含量が前記酢酸リチウムと酢酸マンガンの総量を基準として5~15重量%であることを特徴とする請求項3に記載のリチウムマンガン酸化物微細粉末の製造方法。

【請求項8】 リチウム金属酸化物を活物質とする陽極、カーボン系陰極及び非水系電解液を含むリチウムイオン二次電池において、前記陽極の活物質であるリチウム金属酸化物が、リチウムマンガン酸化物 ($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$, (x は1~1.05)) 微細粉末であって、前記活物質の粉末粒子の形態が八面体であることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項9】 前記リチウムマンガン酸化物は、粒子の大きさが0.3~1 μm で、比表面積が3~4.5 m^2/g であることを特徴とする請求項8に記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウム二次電池に係り、リチウムマンガン酸化物微細粉末、その製造方法、及びこのリチウムマンガン酸化物を活物質とする陽極を採用しているリチウムイオン二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 リチウムイオン二次電池において、陽極の充放電容量は活物質の粒子サイズと粒子構造によって変わる。即ち、活物質の粒子サイズが小さくなるほどリチウムイオンの拡散が速くなりうるため、陽極の充放電容量を増加させうり、リチウムイオンの拡散が容易に起きる粒子構造を有する場合にも陽極自体の充放電容量を増加させうる。

【0003】 リチウムマンガン酸化物は、リチウムニッケル酸化物、リチウムコバルト酸化物と共にリチウムイオン二次電池で陽極活物質として主に使われているが、他の活物質に比べて低コストで、無公害で、高いエネルギー密度を示す利点があってより好まれている。

【0004】 陽極活物質の製造方法には色々あるが、ここでは大きく2つの方法だけを説明する。

【0005】 まず、固溶体合成方法によると、リチウムマンガン酸化物は、リチウム塩とマンガン酸化物をボールミルのような装置を利用して均一に混合した後、熱処理する過程を通じて製造できるが、このような熱処理過程でリチウム塩が熱分解によって分解され、分解されたイオン中リチウムイオンがマンガン酸化物の格子の中に導入されてリチウムマンガン酸化物を形成する。この時、熱処理温度が高いほど、そして熱処理時間が長くなるほど粒子が大きくなるため、熱処理時間と温度を適切に制御することが非常に大切である。

【0006】 他の方法として、ゾルゲル方法は、元来セラミック合成に広く用いられる方法であるが、比較的安定化した構造を有する酸化物を合成できる点で、リチウム二次電池の陽極活物質として用いられるリチウム金属酸化物の製造方法としても利用されてきた。このようなゾルゲル方法は、原料物質及びキレート化合物を含むゾル状態の溶液を作り、適切な条件下でキレート化合物にリチウムと金属の陽イオンが結びつくようにした後、熱処理を通じてキレートを分解させて除去することによって安定した構造のリチウム金属酸化物を形成する。ゾルゲル方法は前記のような固溶体合成方法に比べて粒径が微細な粉末を得られるが、用いられる添加剤（特に、キレート化合物）がコスト高ということと、工程自体が加水分解-縮合、凝集過程を反復すべき等面倒な点を相変らず有している。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明が解決しようとする技術的な課題は、前述した問題点を解決して粒子サイズ及び構造が均一で微細でリチウムイオン二次電池の陽極活物質として用いられる場合、陽極の容量を増加させうるリチウムマンガン酸化物を提供することである。

【0008】 本発明が解決しようとする他の技術的課題は、前記リチウムマンガン酸化物を簡単に製造できる方法を提供することである。

【0009】本発明が解決しようとするさらに他の技術的課題は、前記リチウムマンガン酸化物を活物質とする陽極を採用して、容量が改善されたリチウム二次電池を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の最初の目的を達成するために本発明では、リチウムマンガン酸化物($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ (x は1~1.05))微細粉末であって、その粉末の粒子が八面体形態であることを特徴とするリチウムマンガン酸化物微細粉末が提供される。

【0011】本発明によるリチウムマンガン酸化物微細粉末において、その粉末粒子の大きさは0.3~1 μm で、比表面積は3~4.5 m^2/g である。

【0012】本発明の他の目的は、a) 酢酸リチウムと酢酸マンガンを溶媒に溶解する段階と、b) 前記段階で得た溶液にゼラチンを添加し溶媒を除去してゲルを形成する段階と、c) 前記ゲルを300乃至500 $^{\circ}\text{C}$ でか焼してリチウムマンガン酸化物粉末を形成する段階と、d) 前記粉末を粉碎した後、750乃至850 $^{\circ}\text{C}$ で6乃至12時間焼結する段階と、e) 前記焼結生成物を冷却する段階とを含む、リチウムマンガン酸化物($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ (x は1~1.05))微細粉末の製造方法により達成される。

【0013】本発明の方法により製造される前記リチウムマンガン酸化物微細粉末は、その粒子形態が八面体であり、粒子の大きさ(粒子サイズ)は0.3~1 μm で、比表面積は3~4.5 m^2/g である。

【0014】また、本発明の他の目的は、前記段階a)で前記溶媒がアルコールまたは蒸留水であることを特徴とするリチウムマンガン酸化物微細粉末の製造方法によっても達成される。

【0015】さらに、本発明の他の目的は、前記段階b)で前記ゼラチンの含量が前記酢酸リチウムと酢酸マンガンの総量を基準として5~15重量%であることを特徴とするリチウムマンガン酸化物微細粉末の製造方法によっても達成される。

【0016】また、本発明の他の技術的な課題は、リチウム金属酸化物を活物質とする陽極、カーボン系陰極及び非水系電解液を含むリチウムイオン二次電池において、前記陽極の活物質であるリチウム金属酸化物が、リチウムマンガン酸化物($\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ (x は1~1.05))微細粉末であって、前記活物質の粉末粒子の形態が八面体であることを特徴とするリチウムイオン二次電池により達成される。

【0017】望ましくは、前記リチウムマンガン酸化物の粒子の大きさ(粒子サイズ)は0.3~1 μm で、比表面積は3~4.5 m^2/g であることを特徴とするリチウムイオン二次電池により達成される。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、添付した図面を参照して本

発明をより詳細に説明する。

【0019】本発明では、リチウムマンガン酸化物微細粉末の製造過程でゼラチンが利用される。ゼラチンは蛋白質であってアミノ基とカルボニル基を有しているし、このような作用基は陽イオンをキレートする反応性位置として作用する。従来のゾルーゲル方法でキレート化合物として用いられるクエン酸に比べて、ゼラチンは分子当たり反応性位置の数が約550倍もするので、作用性が非常に高く陽極活物質のコストダウンが図られる。ゾルーゲル法で陽極活物質を製造する過程において、ゼラチンを利用するとゼラチンが陽極活物質の主成分として用いられるリチウムとマンガンの陽イオンをキレートして、最終的に生成されるリチウムマンガン酸化物の構造を安定化させる作用をし、少量でも無機陽イオンを“凍結(frozen)”状態のゲルに変化させるため、従来の場合に問題になった凝集や加水分解-縮合過程を最小化させることができ全体合成工程に所要される時間も大きく縮められる。ゼラチンにより決定された構造は後続のか焼及び焼結過程でゼラチンが除去された後にもそのまま維持されて、生成されるリチウムマンガン酸化物粒子のほとんどが八面体に近い形態を示し比表面積も増加する。

【0020】本発明によるリチウムマンガン酸化物の製造方法をより具体的に説明すると、まず酢酸リチウムと酢酸マンガンを溶媒に溶解した後、ここにゼラチンを添加する。この時、前記酢酸リチウムと酢酸マンガンは1:2~1.05:2のモル比で混合されるが、これはリチウムイオン二次電池の陽極活物質として用いられるリチウムマンガン酸化物に対して一般的に適用されることと類似の混合比率である。ゼラチンは前記酢酸リチウムと酢酸マンガンの総量を基準として5~15重量%ほど添加することが望ましいが、その理由はゼラチンの混合比率によって本発明の効果が大きく変わることはないが、ゼラチンが前記範囲で使われる時、適切な溶解度を得りうるからである。また、前記溶媒としてはアルコールまたは蒸留水が使われるが、その中でもメタノールとエタノールが望ましい。

【0021】その後、温度を90乃至150 $^{\circ}\text{C}$ に上げてゼラチンを完全に溶解させると、この過程で溶媒が自然に蒸発、除去されることによって粘性物質が作られ、これを常温で冷却させることによって透明なゲルが形成される。300~500 $^{\circ}\text{C}$ まで温度を増加させながら前記ゲルをか焼すると、最初はゲルが徐々に溶解しながら泡が生じ始め、次いでポリマーが分解し始める。この過程で二酸化炭素と水蒸気が発生しながらリチウムマンガン酸化物パウダーが生成される。このパウダーを粉碎して常温で約750乃至850 $^{\circ}\text{C}$ 、望ましくは約800 $^{\circ}\text{C}$ まで分当たり1~3 $^{\circ}\text{C}$ 程度の昇温速度で加熱して6~12時間程度維持することによって焼結工程を実施する。この時、800 $^{\circ}\text{C}$ 程度で焼結する場合には、焼結時間が6時

間より短ければ十分に焼結されないし、反対に12時間を超過すると、粉末粒子が成長して大粒子を形成して比表面積が減少されることによって容量減少が起きるので望ましくない。その後、また分当り0.1~2℃の冷却速度で冷却すると本発明の陽極活物質の八面体形態のリチウムマンガン酸化物粉末を得る。リチウムマンガン酸化物粉末の粒子が八面体形態を有することによってリチウムイオンの挿入/脱挿入がより容易に効果的になされうり、これによって電池の高容量化が可能になる。

【0022】前記陽極活物質より陽極を製造する方法は特別に制限されていないので、通常的に用いられる方法をそのまま適用できる。また、このように製造された陽極を利用してリチウム二次電池を製造する時にも、本発明の分野で通常的に用いられる導電剤及び結合剤を利用する。このような導電剤の例としてはアセチレンブラックまたはカーボンブラックが、結合剤としてはポリフッ化ビニリデンが挙げられる。

【0023】

【実施例】以下、下記実施例を挙げて発明をより具体的に説明する。単に、本発明の範囲が下記実施例で限られることではない。

【0024】実施例1

0.1モルの酢酸リチウム($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)と0.2モルの酢酸マンガンを(CH_3CO_2), $\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)を50mlのメタノールに徐々に添加しながら攪拌下で完全に溶解させた。次いで、この溶液に4gのゼラチンを添加した後、120℃で加熱して溶媒を除去しゲルを形成した。このゲルを400℃で焼結してリチウムマンガン酸化物(LiMn_2O_4)粉末を形成した後、この粉末を攪拌鉢に入れて粉碎した。次いで、この粉碎されたリチウムマンガン酸化物粉末を1℃/minの昇温速度で約800℃まで昇温させて6時間焼結した後、0.5℃/minの速度で常温に冷却させてリチウムマンガン酸化物(LiMn_2O_4)微細粉末を形成した。このように作られたリチウムマンガン酸化物微細粉末の比表面積は4.5 m^2/g であった。

【0025】このように製造されたリチウムマンガン酸化物微細粉末とカーボンブラック及びポリフッ化ビニリデンの混合物(88:5:7重量%)5gに6mlのNMP(N-メチルピロリドン)を添加して、ペーストになるまで完全に混合した。このペーストを真空オーブンに入れてバブルを除去した後、ドクターブレードを利用してアルミニウムフォイルに200 μm の厚さでコーティングした。これを150℃の真空オーブンに入れて2時間乾燥させた後、加圧して極板を製造した。この極板を直径2cmの円形に切ってコイン電池用陽極を形成した。次いで、陰極はリチウムフォイルを前記陽極と同じ大きさに切断した後、ニッケルフォイルと圧縮することによって製造してコイン電池のキャップにあるグローブボックス中に溶接した。最後にセパレーター(商品名:

3M)と電解質(EC/DMC(エチレン炭酸塩/ジメチレン炭酸塩)+ LiPF_6)を設置してコイン電池を完成した。

【0026】このように作られたコイン電池を0.3Cで充放電した結果を図1のグラフで示した。図1を見ると、活物質の初期容量は129 mAh/g であり、30回充放電サイクルが実施された場合の活物質容量は20回充放電サイクルが実施された場合の活物質容量に比べてあまり劣らなかった。

【0027】一方、このコイン電池に対して高率(1C)充放電を100回まで実施しながら活物質容量変化を測定してその結果を図2に示した。

【0028】図2のグラフで分かるように、80回の充放電以後からは活物質容量の減少が起ころなかっただけでなく、むしろやや増加する状態さえ現れたし、高率で100回充放電時の活物質容量が初期活物質容量の75%程度になることが分かった。これより、本発明によるリチウムマンガン酸化物をリチウムイオン二次電池の陽極活物質として採用する場合、高率充放電特性が良い電池を得られることが分かる。

【0029】実施例2

4gのゼラチンを蒸留水50mlに完全に溶解させた後、ここに1モルの酢酸リチウム($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)と2モルの酢酸マンガンを(CH_3CO_2), $\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)を添加して攪拌下で完全に溶解させて溶液を製造した後、90℃で加熱して溶媒を除去することによってゲルを形成することを除いては、実施例1と同じ方法でリチウムマンガン酸化物(LiMn_2O_4)微細粉末を製造し、これを陽極活物質として使用してリチウムコイン電池を製造した。

【0030】このリチウムコイン電池に対して充放電試験を実施した結果、活物質容量特性及び高率充放電特性が大体実施例1の結果と同じように良好であった。

【0031】実施例3

粉碎されたリチウムマンガン酸化物粉末を800℃で12時間焼結することを除いては、実施例1と同じ方法でリチウムマンガン酸化物微細粉末を形成した。このように作られたリチウムマンガン酸化物微細粉末の比表面積は3.7 m^2/g であった。この微細粉末に対する走査電子顕微鏡(SEM)写真が図3に示されているが、その粒子の形態はほとんど八面体を成しているし、粒子サイズが1 μm 以下であることが分かる。

【0032】この酸化物を活物質として利用して実施例1と同じ方法でコイン電池を製造し、これに対して充放電試験を実施した。その結果を図4のグラフとして示した。

【0033】図4を見ると、活物質の初期容量は123 mAh/g で非常に良好な水準であり、充放電サイクルの反復による活物質容量の減少現象もやはり実施例1に比べて大きい、許容可能な範囲を外れない水準であ

る。実施例1の場合に比べて活物質の初期容量が低くなったことは、焼結時間が長くなるにつれて粉末粒子が成長することによって粉末粒子の比表面積が小さくなったためと判断される。

【0034】実施例4

酢酸リチウムと酢酸マンガンを1.05:2のモル比に使用することを除いては実施例3と同じ方法でリチウムマンガ氧化物 ($\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_2\text{O}_4$) 微細粉末を製造し、これを陽極活物質とするリチウムコイン電池を製造した。このリチウムコイン電池に対して充放電試験を実施し、その結果を図5のグラフとして示した。

【0035】図5を見ると、活物質の初期容量は117 mAh/g として非常に良好であり、充放電サイクルが反復されても活物質容量の減少現象があまり大きくないことが分かる。

【0036】

【発明の効果】以上、説明したように、本発明によるリチウムマンガ氧化物微細粉末粒子は八面体形態になっているし、粒子サイズが微細でリチウムイオン二次電池の陽極活物質として用いられる場合、容量を増加させう

＊とする陽極を採用しているリチウムイオン二次電池は、容量特性と高率充放電特性が改善されるので応用範囲が拡大できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例1によって製造されたリチウムマンガ氧化物を採用するリチウム二次電池において、充放電サイクルの反復実施に従う活物質容量変化を説明するためのグラフである（充放電率：0.3C）。

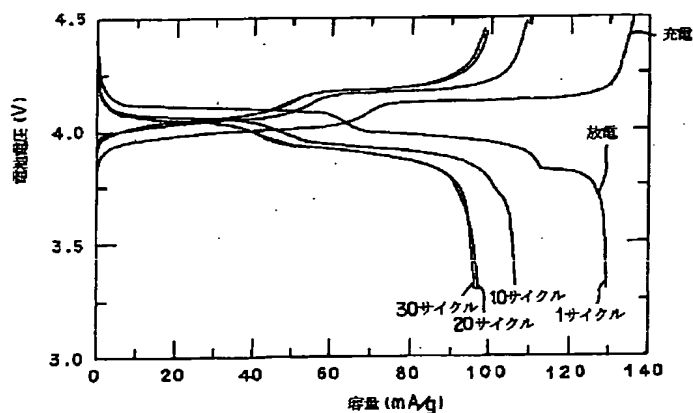
【図2】 本発明の実施例1によって製造されたリチウムマンガ氧化物を採用するリチウム二次電池の高率充放電特性（1C）を説明するためのグラフである。

【図3】 本発明の実施例3によって製造されたリチウムマンガ氧化物の走査電子顕微鏡写真を図面として表したものである。

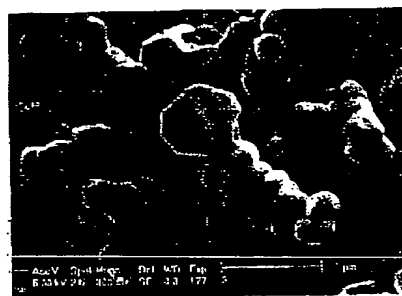
【図4】 本発明の実施例3によって製造されたリチウムマンガ氧化物を採用するリチウム二次電池において、充放電サイクルの反復実施に従う活物質容量変化を説明するためのグラフである（0.3C）。

【図5】 本発明の実施例4によって製造されたリチウムマンガ氧化物を採用するリチウム二次電池において、充放電サイクルの反復実施に従う活物質容量変化を説明するためのグラフである。

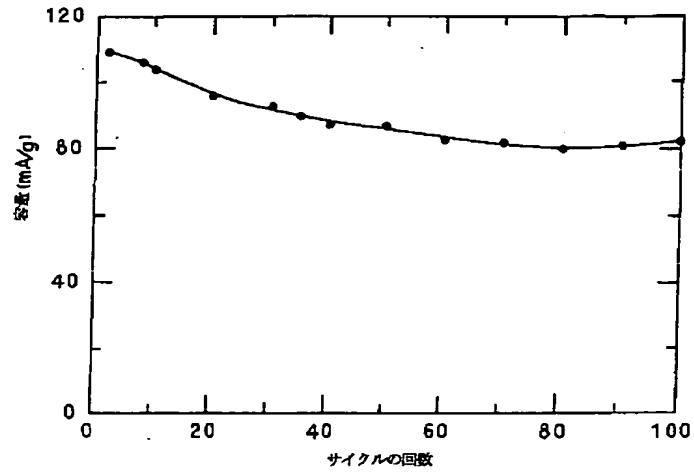
【図1】



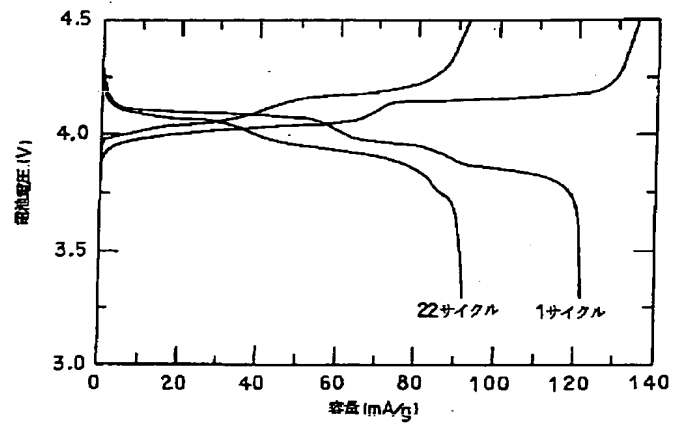
【図3】



【図2】



【図4】



【図5】

